

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTE DE PHARMACIE

Année 1928-1929.

N° 4.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ANALYTIQUE

DE QUELQUES

MÉTAUX de la FAMILLE du PLATINE

(Rhodium, Iridium, Platine)

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le 1929.

PAR

Marcel GUÉROULT

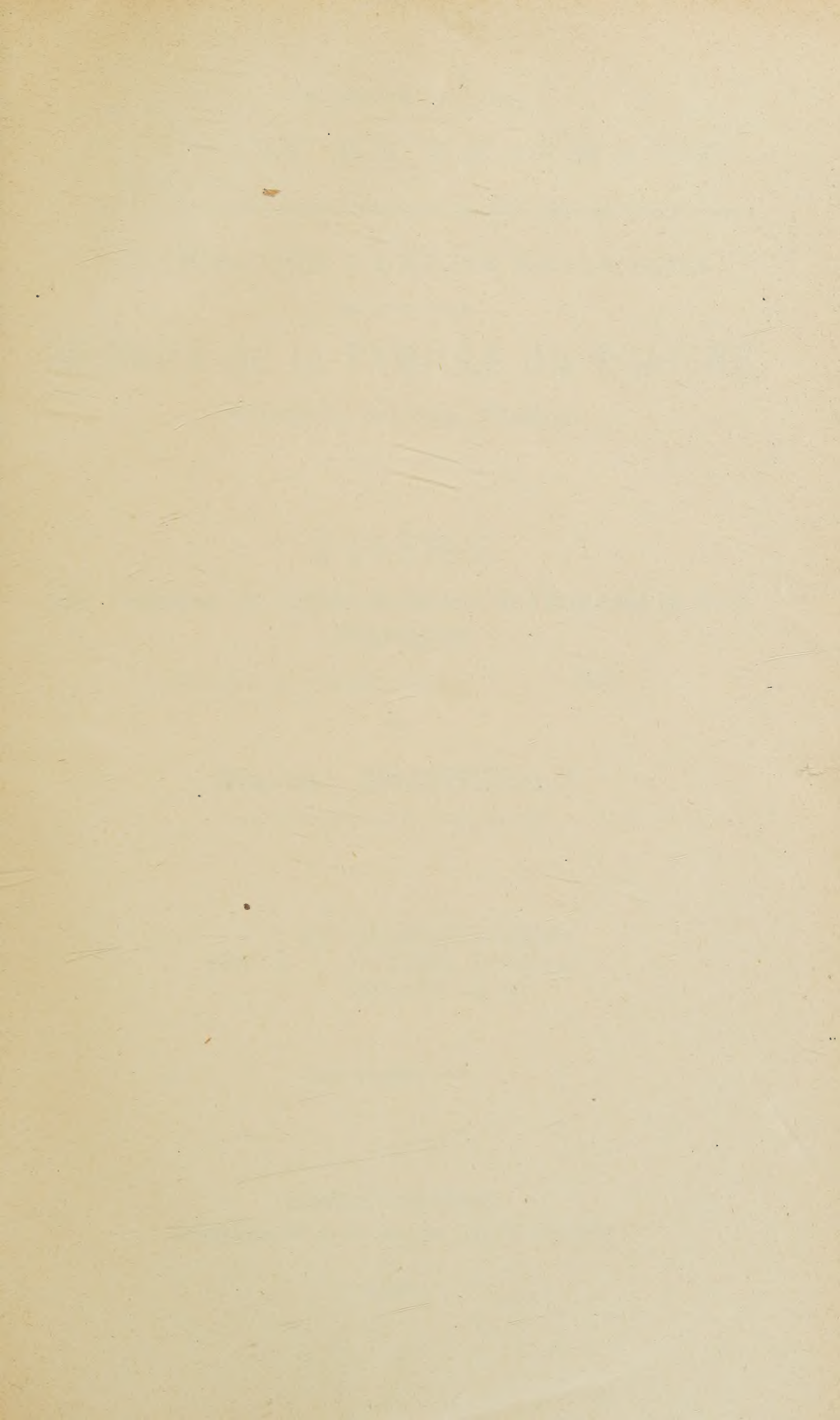
PHARMACIEN DE LA FACULTÉ DE PARIS.

JURY { MM. DÉLÉPINE, Président.
DAMIENS, Professeur.
DELABY, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1929





Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTE DE PHARMACIE

Année 1928-1929.

N° 4.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ANALYTIQUE

DE QUELQUES

METAUX de la FAMILLE du PLATINE

(Rhodium, Iridium, Platine)

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1929

PAR

Marcel GUÉROULT

PHARMACIEN DE LA FACULTÉ DE PARIS.

JURY { MM. DÉLÉPINE, Président.
DAMIENS, Professeur.
DELABY, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1929

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, O. *, ☉ I.
 PERROT, Assesseur, O. *, ☉ I.
 G. DURSANT, Secrétaire, *, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. *, ☉ I.....	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. *, ☉ I.....	Chimie organique.
PERROT, O. *, ☉ I.....	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIERE, O. *, ☉ I.....	Zoologie.
GRIMBERT, *, ☉ I.....	Chimie biologique.
LEBEAU, O. *, ☉ I.....	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. *, ☉ I.....	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, *, ☉ I.....	Toxicologie.
BOUGAULT, *, ☉ I.....	Chimie analytique.
GORIS, *, ☉ I.....	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, *, ☉ I.....	Botanique générale.
TASSILLY, *, ☉ I.....	Physique.
N.....	Chimie minérale.

Professeurs honoraires : MM. MOUREU, G. O. *, ☉ I. et A. VILLIERS, *, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. DAMIENS, *, ☉ I.....	Minéralogie.
Marc HONNORAT, *, ☉ I....	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, *, ☉ I.....	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, *, ☉ I.	MM. HÉRISSEY, *, ☉ I.	MM. FABRE ☉ A.
DAMIENS, *, ☉ I.	DELABY *, ☉ A.	MASCRÉ. ☉ I.
LUTZ, *, ☉ I.	PICON. ☉ I.	FLEURY, ☉ I.
LAUNOY, O. *, ☉ I.		BACH, ☉ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ *, ☉ I.....	Chimie générale.
SOMMELET, *, ☉ I, FABRE, ☉ A, agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES. ☉ I.....	Micrographie
LEROUX ☉ I.....	Physique.
DEVAL, ☉ I.....	Microbiologie.
HÉRISSEY, *, ☉ I DELABY, *, ☉ A. et PICON. ☉ I. agrégés, chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef : M BEAULIEUX. ☉ I.



A MONSIEUR MARCEL DELÉPINE,

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE.

Hommage de ma profonde reconnaissance.

A MONSIEUR RAYMOND CHARONNAT,

PHARMACIEN DES HÔPITAUX

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE.

Témoignage de vive gratitude.

INTRODUCTION.

La séparation qualitative ou quantitative des métaux de la famille du platine : osmium, rhodium, palladium, ruthénium, iridium, platine, a fait l'objet d'innombrables travaux dont il est inutile de reproduire ici la bibliographie.

Il est infiniment probable que si LEIDIE et JOLY n'avaient pas disparu prématurément, nous en aurions eu une de premier ordre dans l'Encyclopédie chimique ; les auteurs avaient annoncé que la séparation se trouverait dans un fascicule complémentaire consacré à la métallurgie et à l'analyse de ces métaux ; et cela se trouve répété à propos de chaque métal dont sont parues les monographies : osmium, palladium, ruthénium et iridium, mais ce fascicule ne parut jamais.

La question a été mise au point partiellement dans le Traité de chimie de MOISSAN ; le *Handbuch der anorganische Chemie* de GMELIN et KRAUT (T. Platine) contient quelques pages à ce sujet.

Enfin on trouve rassemblée dans un véritable livre, publié en Amérique en 1919 par Jas. LEWIS HOWE et H. C. HOLTZ, toute la bibliographie des métaux de la mine du platine de 1748 à 1917 inclus. Ce livre n'a pas

moins de 558 pages et la bibliographie ne s'y trouve représentée que par les titres des articles.

Depuis, il y a toujours eu des travaux sur ce sujet, preuve que la question n'est jamais épuisée et que tous ceux qui y touchent, éprouvent toujours la nécessité de corriger ou d'améliorer les efforts de leurs prédécesseurs.

Une méthode, en effet, qui a pu réussir avec un mélange en certaines proportions, peut se montrer insuffisante avec des proportions différentes ou bien être influencée au-delà de ce que l'on peut imaginer par les conditions dans lesquelles on l'applique.

Il suffira, pour étayer cette opinion, de renvoyer aux recherches de Henri Sainte Claire Deville et Stas relatives à la fabrication du platine iridié destiné aux étalons des poids et mesures. Un exemple fera saisir toute la difficulté.

Une solution de chlorure de platine IV, comme on le sait, précipite par le sel ammoniac sous forme de $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6(\text{NH}_4)^2$, tandis que le chlorure de rhodium forme des sels complexes relativement très solubles $\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_6(\text{NH}_4)^3$ ou $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5(\text{NH}_4)^2$. On devrait, en raison de ce que chacun des métaux se trouve dans ces combinaisons à des états de valence différents, s'attendre à une séparation très avancée, en précipitant un mélange des deux chlorures par le sel ammoniac ; or voici ce que rapportent Deville et Stas [1] : « Il est impossible de séparer complètement le platine du rhodium en précipitant une solution platinique rhodifère par le sel ammoniac. Le platine retient 2 p. 1.000 de rhodium au moins si l'on verse la solution

platinifère dans la solution de chlorure d'ammonium et 1,5 p. 100 si l'on fait l'inverse ».

Ces exemples pourraient être multipliés, la voie humide ne semble jamais devoir donner de résultats absolus. C'est à la suite de semblables échecs que H. Sainte Claire Deville et Stas établirent la méthode dite au plomb, méthode si excellente qu'elle seule est véritablement recommandable.

Après ces réflexions, on comprendra que mon ambition a été des plus modestes. Lors de ses recherches, M. Delépine est parti de métaux du platine commercial ou de résidus variés et eut à s'occuper d'en extraire des métaux purs. Il a suivi plus ou moins une marche analogue à celle décrite à la fin de la thèse de M. Pineau [2].

Au cours de ces travaux, il a fait nombre d'observations qualitatives et il m'a chargé de vérifier dans quelle mesure les séparations avaient lieu par voie humide. En particulier, il m'a signalé combien il était difficile de récupérer l'iridium disséminé à l'état dissous dans de grandes quantités de sels.

Je n'ai abordé qu'une petite partie des problèmes qui se posent :

- 1° Action de SH^2 sur une solution de sels d'iridium ;
- 2° Action de l'eau régale étendue sur un mélange d'iridium et de platine ;
- 3° Séparation du rhodium et de l'iridium par les nitrites ;
- 4° Réduction des sels d'iridium par le zinc ;

5° Action de l'hydrazine sur les sels de platine et d'iridium ;

6° Action du chlorure d'ammonium sur un mélange de sels de platine IV et de sels d'iridium III, et inversement sur un mélange de sels de platine II et de sels iridiques IV ;

7° Séparation du platine et de l'iridium par le mercure.

En terminant cet exposé, je tiens à remercier M. le Professeur DELÉPINE de la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire et de l'intérêt avec lequel il m'a guidé dans ces recherches.

Mes remerciements vont également à Messieurs DAMIENS et DELABY qui ont bien voulu faire partie du jury de cette thèse.

CHAPITRE I.

Description de la Méthode dite au Plomb.

Avant de décrire les expériences et les analyses qui font l'objet de cette thèse, je donnerai tout d'abord les détails de la méthode de séparation dite au plomb de SAINTÉ CLAIRE DEVILLE et STAS, qui a été employée chaque fois que je me suis trouvé en présence d'un mélange de métaux afin de les isoler sûrement à l'état pur. On trouve cette méthode tout au long dans l'ouvrage bien connu de TREADWELL (4^e éd. française, analyse quantitative, p. 251), mais je crois néanmoins devoir reproduire les points qui m'ont intéressé, car j'en ai fait de nombreuses applications.

S'il s'agit d'une analyse de résidus de laboratoire, on part d'environ 5 grammes d'alliage que l'on chauffe pendant cinq heures avec dix fois son poids de plomb pur à la température de 1000°.

Pour ce faire, je me suis servi d'un four construit par la maison ADNET et connu sous le nom de four ABEL. Il est constitué par deux troncs de cône en terre réfractaire, cerclés de fer et s'emboitant l'un dans l'autre, tout en laissant entre eux un intervalle pour le retour des gaz vers le bas ; la partie supérieure, la plus large, est munie d'un couvercle tandis que la partie inférieure porte une

ouverture pour le passage de la flamme et le tout est supporté par trois pieds métalliques. Le chauffage est obtenu par un chalumeau à gaz alimenté par une soufflerie hydraulique ; la chaleur dégagée par un tel appareil est considérable et au bout d'un certain temps de marche les parois en contact avec la flamme atteignent le rouge blanc.

Des expériences faites auparavant dans un tube à combustion chauffé par une grille avec une nacelle contenant le métal à analyser et le plomb, n'ont pas donné satisfaction ; la poudre métallique surtout lorsqu'elle était riche en iridium ne voulait pas s'allier au plomb et flottait à sa surface, refusant en quelque sorte d'être mouillée par lui, probablement par suite de la chaleur insuffisante (rouge naissant).

De même, des essais faits avec le four décrit ci-dessus mais avec un creuset de porcelaine brasqué au moyen de charbon de bois dans un autre creuset également en porcelaine, ont donné des résultats entachés d'erreur, la couverte interne du creuset, étant attaquée par le plomb et le lingot restant collé au fond du récipient. Il est nécessaire de se servir d'un creuset en charbon de cornue avec couvercle également en charbon de cornue brasqué dans un creuset en terre réfractaire muni lui-même d'un couvercle pour éviter la combustion de la poudre de charbon ; après refroidissement, quelques secousses détachent le lingot qui peut être ainsi très facilement traité par l'acide azotique dilué.

On obtient de cette façon une solution qui contient la majeure partie du plomb employé et tout le palladium, ainsi que le cuivre, lorsqu'il s'en trouve et un résidu noir que l'on sépare par filtration.

Traitement de la solution azotique de palladium.

Cette solution est débarrassée du plomb au moyen de l'acide sulfurique, dont on ajoute une quantité un peu supérieure à la quantité théorique. Le sulfate de plomb est essoré, et, s'il se trouve complètement blanc, on le rejette ; dans le cas contraire, on le lave avec une solution de carbonate d'ammoniaque jusqu'à blancheur parfaite ; on concentre les eaux de lavage, puis on filtre pour éliminer les petites quantités de plomb qui sont passées en solution et l'on acidule la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, puis on joint au filtrat principal. On réduit alors le volume à 100 cm³ et on verse après refroidissement dans une solution saturée de chlorure d'ammonium. On chauffe au voisinage de l'ébullition et on laisse refroidir, on recueille alors le précipité de chloroplatinate qui s'est formé et on le lave avec une solution saturée de chlorure d'ammonium dans laquelle il est très peu soluble. La liqueur, débarrassée de la plus grande partie du platine et contenant tout le palladium, un peu de platine et de rhodium, est traitée par l'acide formique et l'acétate d'ammoniaque, on chauffe alors à 80°, doucement, avec un réfrigérant à reflux jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'anhydride carbonique, puis à feu nu et sans réfrigérant pendant 24 heures. Les trois métaux cités plus haut se trouvent alors précipités sous forme d'une poudre noire tandis que les métaux étrangers restent en solution (Cu, Fe).

La poudre métallique est séchée, puis traitée par le sulfate acide de potassium dans un creuset à la température du rouge sombre ; le rhodium et le palladium sont attaqués tandis que le platine reste inaltéré. La masse reprise par l'eau après refroidissement est débarrassée du platine par filtration et le filtrat traité par le cyanure mer-

curique à l'ébullition jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur d'acide cyanhydrique.

Le palladium est alors précipité en totalité sous forme de cyanure insoluble, tandis que le rhodium resté en solution est précipité au moyen de l'acide formique, calciné en milieu réducteur et pesé.

Le cyanure de palladium formé est calciné lentement d'abord puis plus fortement ensuite jusqu'à décomposition complète.

L'oxyde de palladium est alors calciné dans un creuset de ROSE en ayant soin d'arrêter le courant de gaz réducteur de manière à éviter une absorption d'hydrogène par le métal, ce qui fausserait les résultats.

Il est à noter que lorsque les métaux à analyser ne contiennent pas de palladium et que l'on n'opère que sur de petites quantités, la solution azotique résultant de l'attaque du lingot de plomb est généralement incolore et ne contient ni platine ni rhodium; tout au plus montre-t-elle parfois une légère coloration jaune due à la présence de traces de fer facilement décelables par le ferrocyanure de potassium : ceci a été mon cas, les métaux que j'ai traités ne contenant pas de palladium.

Traitement du résidu résultant de l'action de l'acide azotique sur le lingot de plomb.

Ce résidu contient le reste du platine et du rhodium, tout l'iridium et le ruthénium ; il est traité pendant 6 heures au bain-marie bouillant par de l'eau régale étendue (2 volumes d'acide azotique, 8 volumes d'acide chlorhydrique et 90 volumes d'eau). Le platine et le rhodium qui se trouvent sous forme d'alliage avec le plomb sont facilement attaqués et passent en solution tandis

qu'il reste un résidu inattaquable de ruthénium et d'iridium qui est recueilli sur un filtre. Ce dernier, suivant les cas, se présente sous forme de poudre grise cristalline ou d'aiguilles plus ou moins allongées.

Traitement de la solution régale contenant le platine et le rhodium.

Outre le platine et le rhodium, cette solution contient un peu de plomb, les métaux précieux se trouvant sous forme d'alliage. Il est bon d'évaporer au bain-marie presque à sec de manière à éliminer la plus grande partie de l'acide, puis de diluer et de traiter par un petit excès d'acide sulfurique ; le plomb précipite, on s'en débarrasse par filtration, puis on évapore le filtrat à sec et on reprend par quelques gouttes d'acide chlorhydrique de manière à chasser totalement l'acide nitrique qui aurait pu se combiner ; on évapore de nouveau à sec et on reprend par l'eau ; on verse alors cette solution refroidie dans une solution saturée et froide de chlorure d'ammonium ; il se forme un précipité jaune clair, s'il ne renferme que du platine, mais jaune orangé ou rouge suivant qu'il s'y trouve de fortes proportions de rhodium. On lave avec de l'eau saturée de chlorure d'ammonium le précipité recueilli sur un filtre ; on le sèche et on le calcine à basse température dans un creuset de Rose en porcelaine ; après réduction des sels, le creuset est alors chauffé à une température aussi peu élevée que possible en présence d'air de manière à amener la combustion du carbone du filtre. On peut encore si l'on désire chauffer légèrement en milieu réducteur pour être sûr que les métaux ne contiennent pas trace d'oxyde. Le mélange pulvérulent, rhodium, platine, est alors traité par le sulfate acide de potassium comme précédemment, mais en s'y reprenant à plusieurs fois,

jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de coloration jaune, indice que tout le rhodium est solubilisé ; il reste alors le platine à l'état pur.

J'ai eu plusieurs fois l'occasion d'appliquer cette méthode pour le traitement de chloroplatinates d'ammonium contenant un peu de rhodium.

Les eaux-mères contiennent tout le rhodium et quelquefois un peu de platine, on précipite alors par l'acide formique, l'ammoniaque et l'acide acétique comme précédemment ; on filtre et on traite à nouveau le métal précipité par le sulfate acide de potassium. S'il reste un résidu, on le filtre, on le pèse et on le traite par l'eau régale étendue. Le platine, s'il s'en trouve, se dissout, sinon, on a affaire à du rhodium. Le premier filtrat de chloroplatinate contenant du rhodium est réduit de la même manière par l'acide formique et le mélange de métal précipité est traité par le sulfate acide de potassium. Le filtrat contient des métaux étrangers, fer et quelquefois des traces de platine et de rhodium ; on ajoute de l'eau de chlore et de l'ammoniaque et on filtre l'hydrate ferrique précipité. On évapore et chauffe le résidu avec de l'acide azotique pour détruire le chlorure d'ammonium et on recommence le traitement par réduction avec l'acide formique.

Traitement du mélange ruthénium et iridium.

En plus de ces deux métaux il se trouve parfois de petites quantités de fer. Pour séparer l'iridium du ruthénium, on utilise la propriété que possède ce dernier d'être transformé en ruthénate de potassium au moyen d'un mélange de nitrate et de carbonate de potassium. Un mélange de 3 g. de nitrate et de 10 g. de carbonate de potassium est introduit dans un creuset en or pur, puis chauffé jusqu'à fusion ; les métaux précieux sont alors

ajoutés à la masse et le tout chauffé pendant deux heures au rouge sombre. Le ruthénium dans ces conditions est complètement transformé en sel soluble tandis que l'iridium sous forme de sesquioxyde n'est que partiellement solubilisé.

La masse reprise par l'eau est décantée soigneusement après rassemblement du précipité de Ir_2O_3 , puis ce dernier est lavé par décantations successives avec des solutions étendues d'hypochlorite et de carbonate de sodium jusqu'à ce que la liqueur surnageante soit complètement incolore.

Les diverses décantations remises à part contiennent tout le ruthénium et un peu d'iridium. On sature à froid par le chlore, on distille et on reçoit le distillat sur un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool distillé sur de la potasse. Le distillat alcoolique est évaporé à sec, et le résidu, constitué par du chlorure de ruthénium, est réduit par calcination en milieu réducteur.

Le résidu de la distillation constitué par de l'iridium est alors réuni au résidu insoluble d'oxyde d'iridium mis à part, on fait bouillir avec de la lessive de soude additionnée d'une petite quantité d'alcool jusqu'à ce que le chlorure d'iridium soit précipité.

Le précipité d'oxyde d'iridium est recueilli sur un filtre calciné longuement puis traité par un peu d'acide chlorhydrique contenant de l'iodure d'ammonium pour éliminer les traces d'oxyde de fer pouvant se trouver dans le métal.

L'oxyde d'iridium est enfin traité par l'eau de chlore et l'acide fluorhydrique pour enlever l'or provenant du creuset et la silice provenant de la soude. A ce moment, il ne reste que l'oxyde d'iridium pur que l'on n'a plus qu'à réduire.

Recherche de petites quantités d'iridium.

Pour rechercher de petites quantités de sels d'iridium, je me suis servi de la réaction indiquée par M. DELÉPINE [3] et qui consiste à traiter une petite quantité du liquide ou du solide qui est présumé contenir de l'iridium par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique pur et à chauffer jusqu'à émission de fumées blanches indiquant la déshydratation du milieu, puis à introduire quelques gouttes d'acide azotique, il se produit alors une magnifique coloration bleue s'il y a présence d'une quantité notable d'iridium.

La coloration est encore visible avec un centième de milligramme de métal dissous dans un centimètre cube d'acide sulfurique.

Cette réaction se produit aussi avec le ruthénium, mais la coloration disparaît quand on ajoute de l'eau avec l'iridium, tandis qu'elle persiste partiellement avec le ruthénium.

CHAPITRE II.

Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels d'Iridium.

On sait que les sels d'iridium traités par l'hydrogène sulfuré sont transformés lentement à froid, plus rapidement à chaud en sulfure.

J'ai voulu vérifier dans quelle mesure s'opérait cette transformation et déterminer : 1° le temps nécessaire à l'opération ; 2° si la précipitation était complète.

Cinq grammes d'iridium III-hexachlorure d'ammonium (chloroiridite) ont été dissous dans 200 cm³ d'eau contenue dans un matras, d'un demi-litre de capacité, auquel il a été adapté un bouchon muni de deux tubes. l'un plongeant jusqu'au fond et servant à l'arrivée du gaz SH², l'autre conduisant l'excès de gaz à un absorbeur. La liqueur ayant été portée à 85°, on y fit passer un courant lent d'hydrogène sulfuré, la précipitation commence aussitôt et il se dépose un sulfure brun chocolat, mais, au bout de 8 heures, la liqueur surnageante est encore colorée en brun, aussi est-elle à nouveau traitée par l'hydrogène sulfuré, mais cette fois en élevant la température au voisinage de 100°. Il se produit dans le liquide préalablement filtré une nouvelle précipitation et, après 5 heures, la liqueur filtrée à nouveau est à peine colorée.

Le précipité est lavé et essoré et les eaux de lavage sont jointes aux eaux-mères pour y doser le métal non précipité. A noter la difficulté avec laquelle se font ces lavages, le sulfure d'iridium formé étant colloïdal et passant à travers les filtres; toutefois on peut remédier au mal en ajoutant aux eaux de lavage, ainsi que le conseille LEIDRÉ, un peu de chlorure d'ammonium; il est à remarquer, en effet, que c'est lorsque le sulfure est bien lavé qu'il passe à travers le filtre avec l'eau distillée; tant qu'il y a encore un peu d'eau mère contenant du chlorure d'ammonium par suite de la décomposition du chloroiridite d'ammonium, ce fait ne se produit pas.

Le filtrat évaporé à sec au bain-marie, puis calciné, laisse un résidu métallique égal à 0,0696 g. correspondant à une teneur de 1.392 g. de métal non précipité pour 100 g. de chlorosel employé.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur l'iridium III, hexachlorure d'ammonium en solution aqueuse est relativement lente, même à chaud, puisque la réaction est loin d'être complète après un chauffage de 8 heures à 80° et qu'il faut encore 5 heures à 100° pour amener la décoloration du liquide, décoloration qui ne prouve d'ailleurs pas une précipitation complète.

A retenir donc de ces essais qu'on s'illusionne, si l'on croit avoir précipité tout l'iridium par l'hydrogène sulfuré quand la solution devient pratiquement incolore.

Quelques caractères du sulfure d'iridium obtenu.

Lors de sa précipitation et tant qu'il se trouve en présence de gaz SH_2 , le sulfure d'iridium se présente sous forme d'un précipité brun marron, mais, exposé à l'air, il noircit rapidement, surtout les parties externes, qui

deviennent complètement noires, tandis que la partie interne a gardé sa couleur initiale ; au bout de 24 heures d'exposition à l'air, le précipité est devenu complètement noir ; placé dans un dessiccateur, il perd rapidement l'eau dont il était imprégné.

Une certaine quantité de sulfure qui pesait 24 heures après sa préparation	6 g.,0962
pesait au bout d'un jour.....	4 g.,0697
— de deux jours	2 g.,6395
— de quatre jours.....	2 g.,6622
— de cinq jours.....	2 g.,6672

Il est curieux de remarquer qu'après deux jours le poids, au lieu de diminuer, va en augmentant, probablement par suite de l'absorption de l'oxygène de l'air.

Ayant voulu vérifier le pourcentage en soufre du produit, j'ai été amené à dissoudre ce sulfure dans l'eau régale dans laquelle il est facilement soluble; mais, après dilution, l'addition de chlorure de baryum dans la liqueur n'amène aucun précipité tout au plus un léger louche ; l'acide sulfurique se combine au produit et donne un complexe où cet acide se trouve à l'état dissimulé et indécélable par le chlorure de baryum.

La seule manière de doser le soufre consiste à traiter le sulfure par l'eau régale, à évaporer à sec et à fondre avec du nitrate de sodium en élevant la température.

Le résidu est repris après refroidissement par l'eau chaude et un peu d'acide chlorhydrique et filtré. Le filtrat est alors traité par le chlorure de baryum et le soufre dosé de la manière habituelle.

Sur le filtre, il reste un résidu noir d'oxyde d'iridium qui, par calcination, lavage et réduction dans l'hydrogène, donne le poids du métal contenu dans la prise d'essai.

Les chiffres fournis par l'analyse effectuée de cette façon sont les suivants :

0,3648 de sulfure séché à l'air contenaient :

0,1127 de soufre
et 0,2146 d'iridium

correspondant au pourcentage suivant :

Soufre.....	30,89 p. 100
Iridium.	58,82 p. 100

Le produit contient évidemment de l'eau en quantité. Etant donnée la difficulté de préparer et de conserver un semblable produit, on peut admettre qu'il représente un sulphydrate d'iridium ($\text{Ir. S}^3\text{H}^3, 2 \text{ H}^2\text{O}$). Une telle formule exigerait 29,6 p. 100 de soufre et 58,81 p. 100 d'iridium.

Les analyses ne sont pas rigoureuses, mais l'interprétation paraît raisonnable. Il est bon de rappeler que LEIDIE [45] a rapporté qu'il existait un sulphydrate de sulfure de rhodium qu'il écrivait $\text{Rh}^2\text{S}^3.3 \text{ H}^2\text{S}$, ce qui n'est autre que $\text{Rh}(\text{SH})^3$ ou RhS^3H^3 .

Ces rapprochements confirment une fois de plus la parenté de l'iridium III et du rhodium ; les formules se ressemblent, mais la stabilité est plus grande, comme toujours pour la combinaison d'iridium.

Je rappelle que BERZELIUS [4] a donné une analyse de bisulfure d'iridium :

Soufre.....	24,59 p. 100
Iridium.....	75,41 —

L'analyse du même composé par U. ANTONY [5] est la suivante :

Soufre.....	24,985 p. 100
Iridium.....	74,995 —

CHAPITRE III.

Action de l'eau régale étendue sur un mélange d'iridium et de platine.

Dans leur grand travail sur le platine et les métaux qui l'accompagnent, Henri Sainte Claire Deville et Debray [6] disent, p. 443 et suivantes :

« Etant donné un précipité de chloroplatinate d'ammoniaque contenant de l'iridium :

« On porte les métaux réduits au blanc jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus de poids (pour chasser l'osmium) ou mieux on finit la calcination dans l'hydrogène au moyen d'une nacelle de platine (le grillage terminé et la pesée du platine iridié ayant été déjà faite). On met alors le platine en digestion dans de l'eau régale, étendue de 4 ou 5 fois son poids d'eau et on la renouvelle sur le platine jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus ; la digestion s'opère à 40° ou 50°. Le résidu est de l'iridium pur qu'on pèse (1).

« La liqueur, séparée du jaune de platine (chlorure ammoniacoplatinique) par la filtration, est évaporée jusqu'à ce que le sel ammoniac y cristallise en grande quantité, on laisse refroidir, on décante et on recueille

(1) « Peu fusible au feu du petit chalumeau à gaz tonnants, pas d'odeur d'osmium, métal fondu blanc éclatant sans traces d'irisations à sa surface ».

sur un filtre une petite quantité d'un sel violet foncé, qui n'est autre chose que du chlorure iridico-ammonique mêlé avec un peu de platine. On le lave d'abord avec une solution de sel ammoniac, puis avec de l'alcool.

« Le sel est calciné, puis pesé après réduction par l'hydrogène, si c'est nécessaire (1), en suivant toutes les prescriptions que nous venons de donner pour le jaune de platine. Cet iridium platiné est mis en digestion dans le même vase que le platine iridié avec de l'eau régale et on pèse ensemble les résidus d'iridium après une forte calcination de la matière insoluble. On obtient le poids du platine en retranchant ce dernier poids du platine iridié et de l'iridium platine. Cette méthode est très sûre, à condition que l'on emploiera pour la séparation de ces deux métaux que de l'eau régale faible et un contact prolongé de celle-ci. La quantité d'iridium entraîné est tout à fait négligeable ».

Les expériences qui précèdent m'ont amené, d'une part, à rechercher dans quelles proportions la séparation des deux métaux avait lieu et si l'un des deux résidus au moins renfermait un métal pur et, d'autre part, si l'état physique sous lequel se présentait le mélange de métaux, avait une influence sur l'attaque ; en effet même en s'adressant à un mélange de métaux réduits, on pouvait avoir affaire à deux cas bien différents :

1° Les métaux sont en grains nettement séparés et différents les uns des autres, ici une particule d'iridium, là une particule de platine.

2° Les métaux forment une sorte d'alliage et leurs molécules sont en quelque sorte entre-mêlées.

(1) « Quand on ne chauffe pas fortement l'iridium, il retient du chlore ou de l'iridium (*sic*), mais on risque de déterminer un alliage de platine et d'iridium que l'eau régale ne sépare plus facilement. La réduction par l'hydrogène conseillée par BERZELIUS et Mr. CLAUS est donc une bonne méthode ».

Pour réaliser la première alternative, je me suis simplement servi d'un mélange de chloroplatinate et chloroiridate d'ammonium qui après mélange au mortier a été réduit dans l'hydrogène.

On sait qu'un mélange de chlorure de platine et de chlorure d'iridium, traité par le chlorure d'ammonium, donne un précipité mixte de chloroplatinate et de chloroiridate qui est syncristallisé et dont les deux sels ne peuvent être purifiés par cristallisations successives, quoique l'un d'eux soit plus soluble (chloroiridate d'ammonium). C'est ce mélange syncristallisé qui, réduit par l'hydrogène, a fourni les matériaux nécessaires à la deuxième expérience.

Ces deux sortes de mélanges ont été traitées comparativement par l'eau régale faible (2 volumes d'acide azotique, 8 volumes d'acide chlorhydrique et 90 volumes d'eau).

Détail des expériences.

Une partie du mélange, environ 2 grammes, est introduite dans un vase à filtrations chaudes préalablement taré. Le métal est soigneusement pesé, puis additionné d'environ 40 cm³ d'eau régale diluée. Les vases recouverts d'un verre de montre ont ensuite été portés dans une étuve à 37°.

Lorsque l'eau régale était devenue d'un beau jaune, elle était soigneusement décantée, mise à part et remplacée par de l'eau régale neuve, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'au bout d'un temps assez long elle ne se colore plus, signe, d'après les auteurs cités plus haut, qu'il ne reste plus de platine dans le mélange.

Ci-après un tableau comparatif montrant l'intervalle de temps entre deux changements d'acide.

Mélange I.

(Pt et Ir mélangés).

*Durée du temps
pendant lequel le métal est
resté en contact :*

2 jours
plus 4 jours
— 6 —
— 6 —
— 8 —
— 9 —

Mélange II.

(Pt et Ir syncristallisés).

*Durée du temps
pendant lequel le métal est
resté en contact :*

2 jours
plus 4 —
— 6 —
— 6 —
— 9 —
— 9 —

En tout 6 changements d'acide. En tout 6 changements d'acide.

Durée de l'opération :
35 jours.

Durée de l'opération :
36 jours.

Ces tableaux permettent de constater que l'attaque se ralentit considérablement vers la fin ; au début, la liqueur se teinte très rapidement en jaune, quelques heures suffisent, mais vers la fin, c'est-à-dire au cinquième ou sixième changement d'acide, il faut parfois un jour ou plus pour apercevoir une faible coloration du liquide. D'autre part, le mélange syncristallisé s'attaque beaucoup moins que l'autre et la coloration de l'eau régale est beaucoup moins foncée dans le même temps que celle obtenue dans le premier mélange.

Il restait à savoir :

- 1° Si le résidu était constitué par de l'iridium pur ;
- 2° Si la proportion d'iridium passée dans le platine était importante.

Traitement de la solution régale.

Les liquides décantés et recueillis dans un flacon ont été filtrés, et le filtre soigneusement lavé avec de l'eau distillée qui a été jointe au filtrat. Ce dernier a été éva-

poré à sec au bain-marie, puis repris par quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans le but d'éliminer les composés nitrés, le résidu de chlorure platinique a été dissous dans l'eau et traité par une solution saturée de chlorure d'ammonium qui a donné un précipité jaune sale pour les métaux syneristallisés et jaune orange pour le mélange des métaux. La coloration des deux précipités permettait déjà d'affirmer que le chloroplatinate n'était pas pur. Ce dernier recueilli sur un filtre a été lavé avec un peu d'eau chargée de chlorure d'ammonium et les eaux de lavage jointes aux eaux-mères ont été évaporées à sec et le sel a été calciné en milieu réducteur ainsi que le filtre, contenant la plus grande partie du chloroplatinate. Le résidu métallique provenant de cette opération a été soigneusement pesé ainsi que l'iridium restant comme résidu de l'attaque.

Ces deux résidus métalliques ont été traités par la méthode de DEVILLE et STAS, mais en la simplifiant puisque deux métaux seulement étaient en cause.

Traitement au plomb des deux résidus métalliques.

Une partie aliquote du mélange supposé des deux métaux a été soigneusement pesée, puis introduite dans un petit creuset en charbon de cornue avec du plomb et chauffée, comme il a été dit précédemment, et le lingot attaqué par l'acide azotique dilué. Le liquide résultant de cette attaque, ne contenant pas de platine, a été rejeté. Le résidu, constitué par de l'iridium, du platine et du plomb, a été traité par de l'eau régale faible, chauffé pendant six heures au bain-marie et le résidu soigneusement lavé et pesé après calcination et réduction. Le poids de platine a été obtenu par la différence entre le poids initial des

métaux analysés et le poids d'iridium pur fourni par la dernière pesée.

Résultats de l'analyse

Mélange I.

Pt + Ir provenant des chloroplatinates et chloroiridates
mélangés au mortier et réduits.

<i>Résidu de l'attaque.....</i>	{	50,3 p. 100 de résidu constitué par de l'iridium ne contenant pas de platine après analyse au plomb.
<i>Solution régale.....</i>		49,7 p. 100 de résidu contenant 6,1 d'iridium après analyse au plomb.

On a donc trouvé en tout $50,3 + 6,1 = 56,4$ d'iridium pour 100. L'analyse préalable et directe du mélange par la méthode au plomb avait donné 57,8 d'iridium pour 100. On peut admettre que les différences proviennent de pertes.

Mélange II.

Pt + Ir provenant des chloroiridates et chloroplatinates
syncristallisés et réduits.

<i>Résidu de l'attaque.....</i>	{	84,85 p. 100 contenant 54,1 d'iridium après analyse au plomb, soit 30,75 p. 100 de platine non dissous.
<i>Solution régale.....</i>		15,15 p. 100 de résidu dont 0,4 d'iridium après analyse au plomb.

Le mélange primitif contenait 54,6 p. 100 d'iridium :
on en a retrouvé 54,5,

La méthode de séparation de l'iridium et du platine par l'eau régale est loin de donner des résultats rigoureux et ceux ci sont différents suivant l'état physique sous lequel se trouvent les deux métaux.

Lorsqu'il s'agit d'un simple mélange de métaux, le résidu est constitué par de l'iridium pur, mais le platine entraîne plus de 12 p. 100 d'iridium, quantité non négligeable ; par contre, lorsque le mélange provient d'une syncristallisation, le platine n'entraîne avec lui que 3 p. 100 d'iridium, mais, dans ce cas, le résidu de l'attaque n'est plus constitué par de l'iridium pur, comme dans le cas précédent, mais par de l'iridium contenant 36 p. 100 de platine.

Les expériences n'ayant pas porté sur des métaux réduits au rouge blanc, mais sur les mousses résultant d'une réduction à une température de 600° au maximum, les conclusions précédentes ne pourraient être strictement opposées aux résultats de DEVILLE et DEBRAY. On admettra cependant qu'il serait curieux que le mélange devint moins intime et plus attaquable par le fait d'avoir été longtemps chauffé à haute température.

CHAPITRE IV.

Séparation du rhodium et de l'iridium par les nitrites.

En faisant agir sur le rhodium III hexachlorure de sodium $\text{RhCl}_6\text{Na}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$ une solution de nitrite de sodium, il se produit une double décomposition et il se forme du rhodium hexanitrite de sodium :



Si on ajoute un sel de potassium au milieu sodique, on provoque la séparation du rhodo-nitrite sous forme de sel potassique $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$ excessivement peu soluble, surtout en présence d'un excès d'ion potassique. Le rhodium donne ainsi la même réaction que le cobalt ; l'iridium la donne aussi et ce fut l'origine, pour LEIDIÉ, d'une méthode de séparation du rhodium et de l'iridium d'avec les autres métaux du platine [7].

Cette double décomposition qui n'intéresse pas l'ion complexe même est très rapide, tandis que la transformation du chloro-sel de rhodium en nitrite, elle, n'est pas instantanée.

Sachant combien le rhodium réagit plus rapidement que l'iridium dans ces sortes de réactions, je me suis proposé de voir dans quelle mesure on pourrait séparer ces

métaux. J'ai tout d'abord procédé à quelques expériences préliminaires sur chacun d'eux séparément.

Voici la technique suivie : une solution contenant un poids déterminé de $\text{RhCl}^6\text{Na}^3 + 12 \text{H}_2\text{O}$ est additionnée de nitrite de sodium. Il est ensuite prélevé, à intervalles réguliers, une quantité de liquide correspondant à une teneur exactement connue de métal ; le liquide prélevé est alors additionné de chlorure de potassium.

On sait en effet que le nitrite double de rhodium et de potassium est peu soluble dans l'eau froide et complètement insoluble dans les solutions renfermant au moins 30 p. 100 de chlorure de potassium [8]. Par l'addition de ce dernier sel, on précipite donc tout le nitrite de rhodium et de sodium existant dans la prise d'essai. Le précipité recueilli est lavé avec une solution de chlorure de potassium, séché, calciné, puis on lave le résidu à l'eau chaude acidulée par l'acide azotique jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'azotate d'argent. Le résidu métallique de rhodium est alors pesé.

Mode opératoire. — Six grammes de chlororhodite de sodium exactement pesés et correspondant à un centième de molécule, sont introduits dans une fiole jaugée de 200 cm³ et dissous dans un peu d'eau ; d'autre part 4,15 g. de nitrite de sodium titrés au permanganate et correspondant exactement à la quantité nécessaire pour former le sel double correspondant, sont dissous séparément et les deux solutions mélangées, puis le volume est complété à 200 cm³.

Des prélèvements de vingt centimètres cubes correspondant par conséquent à un millième de molécule, ou 0,600 de sel de rhodium ou 0,103 de rhodium, le poids atomique de ce dernier métal étant égal à 103, ont été additionnés de 6 grammes de chlorure de potassium, et les précipités recueillis aussitôt sur un filtre, lavés, séchés et calcinés comme il a été dit plus haut.

Ci-dessous les poids de métal obtenus au bout des temps ci-après et les colorations de la solution.

Temps.	Coloration de la solution.	Poids de métal obtenu.
Au moment de la préparation.....	Beau rouge	
Après 1 jour.....	Rouge	0,0622
— 3 jours....	Rouge orangé	
— 4 —	Jaune orangé	0,0949
— 7 —	Jaune orangé	0,0992
— 14 —	La teinte n'a pas changé	0,1016

Ces expériences permettent de voir que la transformation se ralentit vers la fin, mais elle est toutefois relativement rapide dans les débuts.

Il restait à voir si la quantité de nitrite de sodium mise en jeu avait une influence sur la rapidité de l'opération, cette première série d'expériences ayant été faite avec une quantité théorique de sel nitreux. Le mode opératoire suivi a été le même que précédemment ; 3 grammes de RhCl_6Na^3 ont été dissous dans une petite quantité d'eau, 4,15 g de nitrite de sodium ont été dissous à part et les 2 solutions mélangées ; le volume a été complété à 125 cm³ ; les prises d'essai ont été de 25 cm³ au lieu de 20 précédemment, mais correspondant toujours à un millième de molécule de sel de rhodium.

Voici les poids de métal trouvés pour chaque prise :

Après 1 jour	0,0870
— 2 jours	0,0965
— 5 —	0,1022
— 9 —	0,1031

Si on compare ces chiffres avec ceux du tableau précédent on peut voir que la transformation a été beaucoup plus rapide ; en effet, dès le 2^e jour, le poids de métal

trouvé est seulement inférieur de 2 mg.,7 à celui qui est indiqué dans le premier tableau après le septième jour. Les chiffres sont d'ailleurs en rapport avec la décoloration de la solution qui a été beaucoup plus rapide que dans l'expérience précédente.

Le poids théorique de métal pour une prise d'essai devant être de 0,103 g. on peut voir que, dès le 2^e jour plus des neuf dixièmes du sel mis en jeu ont été transformés en nitrite et qu'au bout de neuf jours la transformation était totale.

Comme dans la première série d'essais l'opération se ralentit vers la fin dès que la plus grande partie du sel a été transformée ; mais, somme toute, au bout d'un jour de contact à froid la quantité de sel double formé est relativement importante.

La même réaction que pour le rhodium se passe lorsque l'on fait agir sur l'iridium III hexachlorure de sodium le nitrite de sodium et l'on a théoriquement :



Aussi des expériences identiques à celles indiquées précédemment pour le rhodium ont-elles été faites sur l'iridium 3 g.,450 $\text{IrCl}_6\text{Na}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, d'une part, et 4 g.,15 de nitrite de sodium (un peu plus du double de la quantité théorique correspondante), d'autre part, sont dissous séparément dans un peu d'eau puis les 2 solutés sont réunis et le volume complété à 125 cm³. Un premier prélèvement de 10 cm³ effectué au bout d'un jour ne donne rien après addition de 2 g.,50 de chlorure de potassium. Il se produit seulement le lendemain, une légère évaporation ayant eu lieu, quelques cristaux d'iridium-hexachlorure de potassium ce dernier sel étant moins soluble que le sel de sodium correspondant.

Le 4^e jour, un prélèvement de 10 cm³ additionné de la même quantité de chlorure de potassium que précédemment

fournit au bout d'une dizaine de minutes, un très léger précipité, qui après centrifugation est lavé avec une solution chargée de chlorure de potassium et puis avec un mélange d'alcool saturé de chlorure de potassium. Ce précipité après calcination et lavage ne donne qu'un poids très faible d'iridium 0,0012.

D'autres prélèvements ont été faits par la suite, voici les poids de métal qu'ils ont donnés au bout d'un certain laps de temps :

Couleur de la solution				Poids d'iridium
Vert foncé.....	1 ^o prélèvement	10 cm ³	au bout d' 1 jour	0
— —	2 ^o —	10 cm ³	— 4 jours	0,0012
— —	3 ^o —	25 cm ³	— 8 jours	0,0379
Vert plus clair.	4 ^o —	25 cm ³	— 14 jours	0,1072
Jaune d'or.....	5 ^o —	25 cm ³	— 18 jours	0,1306
— —	6 ^o —	25 cm ³	— 27 jours	0,1531

D'après la théorie, on devrait obtenir, si la réaction était complète, un poids d'iridium égal à 0,1925 pour une prise d'essai de 25 cm³. On doit donc admettre ou bien que la double décomposition n'est pas encore complète au bout de 27 jours, ou bien que le nitrite double est un peu soluble. Pour vérifier cette dernière hypothèse, les eaux-mères de la précipitation du dernier essai par le chlorure de potassium, ont été chauffées au bain-marie bouillant pendant environ 13 heures et l'eau remplacée au fur et à mesure de sa disparition de manière à maintenir à peu près le volume primitif. Le liquide filtré après refroidissement, pour séparer le nitrite double d'iridium qui s'était formé donnait quand même au bout de ce temps la réaction de l'iridium.

D'autre part, une petite quantité de nitrite d'iridium et de potassium lavée avec de l'eau chargée de chlorure de potassium, puis mise à macérer dans une solution à 30 p. 100 du même sel se dissolvait en très petite quantité,

mais d'une manière sensible néanmoins puisque le liquide filtré donnait lui aussi la réaction de l'iridium.

On doit donc admettre que le nitrite d'iridium est un peu soluble, même dans les solutions saturées de chlorure de potassium. La séparation préconisée par LEIDIE ne serait pas tout à fait rigoureuse ; il ne faut pas cependant oublier que la réaction de recherche de l'iridium est sensible.

La formation à froid du nitrite d'iridium est beaucoup plus lente que celle du nitrite de rhodium et elle est loin d'être complète au bout de 27 jours ; la solubilité du sel, très légère y entre pour une petite part.

Séparation du rhodium et de l'iridium au moyen de leurs nitrites.

Les expériences qui précèdent donneraient à penser que si l'on fait agir sur un mélange de rhodium III hexachlorure de sodium et d'iridium III hexachlorure de sodium du nitrite de sodium, on pourrait arriver à une séparation très avancée des deux métaux en formant le sel de potassium puisque dès le deuxième jour les neuf dixièmes du sel de rhodium sont transformés en nitrite, tandis que le sel d'iridium ne commence à précipiter qu'au bout du quatrième jour et dans des proportions extrêmement faibles.

Pour vérifier cette supposition voici, le mode opératoire suivi :

Une solution contenant 0,50 g. de $\text{IrCl}_6\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 3 g. de $\text{RhCl}_6\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et 4,15 g. de NO_2Na a été amenée au volume de 125 cm³. Puis des prises d'essai de 25 cm³ ou ramenées à 25 cm³ ont été faites à intervalles réguliers comme dans les deux cas précédents.

Prélèvement de 25 cm ³	Poids de métal.
1° Au bout de 2 jours.....	0,105
2° Au bout de 7 jours.....	0,1206
3° Au bout de 15 jours.....	0,1264
4° Au bout de 30 jours.....	0,1342

Seion la théorie, pour avoir une combinaison complète, le poids de métal par prise devrait être égal à : $0,1030 + 0,0279 = 0,1309$. Ce résultat est atteint par le dernier prélèvement (le chiffre est dépassé de 4 milligrammes probablement par suite d'impuretés).

Toutefois, les résultats n'ont pas été conformes aux hypothèses faites ; en effet, dès le deuxième jour, non-seulement tout le rhodium a précipité, mais aussi une petite partie de l'iridium. Cette affirmation s'appuie sur le poids de métal trouvé qui n'aurait pas dû être supérieur à 0,103 g. s'il ne s'était agi que de rhodium ; il y a donc un excédent de 0,0023 g. d'iridium si l'on admet que tout le rhodium a précipité. Au bout de sept jours, plus des six dixièmes de l'iridium sont combinés à l'état de nitrite alors que précédemment il s'en était formé dans la solution isolée moins de deux dixièmes.

La présence de l'iridium a été vérifiée le sixième jour sur une partie de précipité bien lavé, au moyen de la réaction à l'acide sulfurique et à l'acide azotique ; une très petite partie du précipité a fourni une coloration violette extrêmement intense.

Il était intéressant de savoir si le précipité était un simple mélange ou bien un sel mixte. On se souvient que le précipité de nitrite d'iridium et de potassium était légèrement soluble dans l'eau chargée de chlorure de potassium. La même expérience faite avec le mélange supposé de précipité n'a donné aucune réaction de l'iridium, alors que précédemment dans le cas du sel simple elle était fort nette. Les propriétés manifestement différentes du produit

donnent donc à penser que l'on se trouve bien en présence d'un sel mixte d'iridium et de rhodium dans lequel l'iridium est moins soluble que s'il était seul.

Cet essai de séparation du rhodium et de l'iridium au moyen de leurs nitrites doubles donne de très mauvais résultats ; les deux corps séparés n'agissent plus du tout de la même manière que lorsqu'ils sont ensemble. La formation du nitrite d'iridium et de sodium qui est si lente lorsque le sel est seul se trouve activée dans des proportions insoupçonnées lorsqu'il y a addition de rhodium ; la formation du nitrite de ce dernier métal est également plus rapide, en somme, les deux sels activent mutuellement leur précipitation.

CHAPITRE V.

Réduction des sels d'iridium par le zinc.

Les métaux du groupe du platine sont, en général, assez facilement réduits de leurs sels au moyen du zinc ; c'est ainsi que pour récupérer les métaux précieux non précipités par les réactifs courants lors des traitements de la mine de platine et dilués dans des eaux-mères, on les traite par le fer, par le zinc. Comme cette réduction pouvait, de même que la précipitation de l'iridium par l'hydrogène sulfuré, ne pas être complète, j'ai tenté de m'assurer de l'exactitude de cette hypothèse.

Les expériences ont porté sur une solution contenant 6,83 g. de $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)_2$ par litre ou 3 p. 1.000 de métal ; 100 cm^3 d'une telle solution ont été additionnés à froid d'une grenaille de zinc pur et de 1 cm^3 d'acide chlorhydrique. Au bout de deux jours de contact, la coloration était verte par suite du passage de l'iridium à l'état trivalent et, en ajoutant à nouveau 1 cm^3 d'acide, elle virait au jaune brun. Au bout de trois jours, la liqueur était encore fortement colorée ; aussi, pour hâter la réduction, fut-elle portée au bain-marie jusqu'à décoloration complète de la liqueur et sans remplacer l'eau évaporée. Huit heures furent nécessaires pour arriver à ce résultat ; cette absence totale de coloration de la liqueur amenait tout naturellement à en faire à la précipitation complète

du sel d'iridium en solution, mais il n'en était rien, car une petite partie de la liqueur filtrée donnait une réaction très nette de l'iridium.

Après addition d'une nouvelle quantité de zinc et d'acide chlorhydrique, la liqueur fut à nouveau chauffée pendant quatre heures. A ce moment, la réaction de l'iridium par l'acide sulfurique et l'acide azotique est alors négative et permet de conclure à la totale réduction du liquide.

Pour contrôler, par ailleurs, cette réaction, l'iridium fut recueilli sur un filtre et soigneusement lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'azotate d'argent. Le résidu métallique, après calcination et réduction, fut trouvé égal à 0,301 g.

Théoriquement, le poids aurait dû être de 0,300 g ; l'excédent, soit un milligramme, rentre dans la limite des erreurs permises dans la pratique.

Ces données expérimentales montrent que la réduction de l'iridium-IV-hexachlorure d'ammonium par le zinc est assez peu rapide, puisque douze heures de chauffe au bain-marie sont nécessaires, mais néanmoins la réaction est complète et on retrouve intégralement sous forme de métal le sel d'iridium dissous ; mais comme toujours, lorsqu'il s'agit des métaux de la mine du platine, lorsque les conditions dans lesquelles on opère, varient même légèrement, le résultat final est modifié. Cette observation est la conséquence d'un fait qui s'est produit par la suite : ayant été amené à récupérer des sels d'iridium disséminés dans d'assez grandes quantités de chlorures alcalins et qui provenaient précisément des essais effectués sur les nitrites, j'ai précipité la plus grande partie de l'iridium de ces liqueurs au moyen de l'hydrogène sulfuré ; mais, comme nous l'avons vu, cette précipitation étant incomplète, je me suis adressé à la méthode au zinc pour achever la précipitation des dernières traces d'iri-

dium, mais les efforts faits dans ce sens ont échoué, une certaine quantité de sels d'iridium a été réduite, mais le filtrat a toujours donné la réaction de l'iridium après de nombreuses heures de chauffe au bain-marie.

Cette réduction incomplète de l'iridium pouvait être due à deux causes :

1° La solution était peut-être trop diluée, mais on ne pouvait concentrer beaucoup à cause de la présence de sels étrangers qui auraient pu cristalliser.

2° La présence de ces sels étrangers nuisait peut-être à cette précipitation.

Quoiqu'il en soit, on peut dire que, à moins de se trouver dans des conditions très spéciales, il est difficile de récupérer complètement des sels d'iridium dissous dans de grandes quantités d'eau et en présence de sels étrangers par la réduction au moyen du zinc ; il faut se résoudre à évaporer à sec et à calciner.

CHAPITRE VI.

Action de l'hydrazine sur les sels de platine et d'iridium.

L'hydrazine se comporte comme un puissant réducteur vis à vis des sels de platine et son emploi a été préconisé par différents auteurs ; CHRISTENSEN [9] en recommande l'usage pour la séparation de l'or et du platine d'avec les métaux communs. En effet, si on met un sel de platine, chloroplatinate d'ammoniaque, par exemple, en présence d'eau et de sulfate d'hydrazine et que l'on chauffe le mélange, il se produit un dégagement d'azote, tandis qu'il se dépose une poudre noire de platine pulvérulent.

La même réaction n'a pas lieu avec les sels d'iridium ou tout au moins elle n'est pas complète et s'arrête au premier stade en ce sens que, s'il s'agit de sels iridiques, ceux-ci sont transformés en sels irideux et la réduction à l'état de métal ne se produit pas.

Toutefois, si l'on insiste et que l'on emploie un réducteur plus puissant en s'adressant à l'hydrazine base, on obtient un composé signalé par M. DELÉPINE [10] en 1917 et auquel il avait attribué la formule $\text{Ir}(\text{NH}^2 - \text{NH}^2)_2\text{Cl}_2$; cette formule est probablement inexacte.

C'est un produit blanc jaunâtre, très peu soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide

acétique, surtout à chaud, décomposé à l'ébullition par l'acide azotique. Examiné au microscope, il n'affecte pas de structure cristalline et se présente sous forme de grains plus ou moins arrondis, même après redissolution à chaud dans l'acide chlorhydrique dilué et refroidissement.

Un essai d'analyse du chlore tenté par les moyens habituels, c'est-à-dire en chauffant un poids connu de produit dans une nacelle placée dans l'intérieur d'un tube à combustion garni à son extrémité de carbonate de calcium et parcouru par un courant de gaz hydrogène, a abouti à un échec ; en effet, à partir de l'obtention d'une certaine température, le produit s'enflamme et déflagre, se répandant à l'intérieur du tube ; un deuxième essai tenté avec de grandes précautions pour la chauffe a produit un résultat identique. Le moyen le plus pratique de doser le chlore d'un tel composé, consiste à le traiter par la soude à chaud qui le décompose très facilement en oxyde d'iridium et chlorure de sodium, lequel est dosé à l'état de chlorure d'argent. Le poids de métal a été obtenu par calcination et réduction de son oxyde, s'il s'en trouvait, par le gaz.

Les chiffres trouvés ont été :

Chlore.....	23,08 p. 100
Iridium.....	54,30 —

Cette composition ne correspond malheureusement pas à une formule bien définie. Une formule empirique telle que $\text{Ir}(\text{N}^2\text{H}_4)^2\text{Cl}^{2.3}\text{OH}^{0.7}$ exigerait Ir p. 100 ; 54,9 et Cl p. 100 : 22,9. Cette matière, n'ayant pu être purifiée, les expériences n'ont pas été poursuivies.

La réduction du platine par le sulfate d'hydrazine semblait se présenter à première vue comme un excellent moyen de séparation des métaux, puisque l'iridium n'est pas précipité dans les conditions où le platine l'est.

Mais il était nécessaire de s'assurer auparavant de la complète réduction du platine pour pouvoir appliquer avec succès la méthode à un mélange des deux métaux.

1,0279 g. de $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)^2$ a été introduit dans un cristalliseur avec 50 grammes d'eau et 20 cm³ de solution de sulfate d'hydrazine au quarantième et chauffé après avoir recouvert le vase d'un verre de montre ; la réduction commence aussitôt et on maintient l'action de la chaleur jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement gazeux.

Le métal recueilli sur un filtre sans cendre a été calciné, tandis que les eaux filtrées complètement incolores ont été rejetées. Le poids de métal était égal à 0,441 g., c'est-à-dire à 42,90 de métal p. 100 de chlorosel, tandis que le chloroplatinate contient théoriquement 43,9 p. 100 de métal, mais ce fait était dû à ce que le chloroplatinate employé n'était pas complètement pur et renfermait un peu de chloro-iridate ; en effet, des expériences refaites par la suite avec le même chloroplatinate m'ont permis de constater dans les eaux de filtration complètement incolores la présence d'une petite quantité d'iridium ; ces eaux, réduites par l'évaporation, puis additionnées de quelques gouttes d'acide azotique à chaud, ont donné une coloration jaune et le liquide additionné d'un peu de chlorure d'ammonium a laissé déposer un sel rouge foncé ayant toutes les apparences du chloro-iridate d'ammonium.

Une autre expérience refaite quelque temps après avec un chloroplatinate préparé par la méthode DEVILLE et présentant par conséquent de grandes garanties de pureté a donné pour 1.0289 g. de $\text{Pt Cl}_6(\text{NH}_4)^2$ un poids de métal réduit égal à 0,445 g. ; théoriquement ce poids aurait dû être de 0,451 g., il s'en faudrait donc de 6 milligrammes pour que la réaction fût totale et le métal réduit p. 100 s'élèverait à 43,25 au lieu de 43,9, mais la différence est vraiment minime et l'on peut admettre que la réaction est totale surtout si l'on tient compte de ce que le métal précipité adhère fortement aux surfaces du cristalliseur où

a eu lieu l'opération et qu'une faible quantité y reste fixée, quelque soin que l'on apporte à son extraction,

**Réduction d'un mélange de
platine^{IV} hexachlorure d'ammonium
et d'iridium^{IV} hexachlorure d'ammonium.**

L'expérience a porté sur un mélange de :

1,0279 g. de chloroplatinate d'ammonium, soit 0,4451 de Pt.

0,5007 g. de chloroiridate d'ammonium, soit 0,2187 de Ir.

Ces 2 sels ont été introduits dans un cristalliseur avec 50 g. d'eau et additionnés de 30 cm³ d'une solution de sulfate d'hydrazine au quarantième, puis la liqueur a été chauffée. Il y a eu précipitation de métal et décoloration partielle de la liqueur, les sels iridiqes étant passés à l'état de sels irideux. L'action de la chaleur a été maintenue jusqu'à cessation de dégagement gazeux et le métal a été recueilli sur un filtre, puis lavé, et les eaux de lavage jointes au filtrat. Le résidu après calcination du filtre a été pesé et son poids trouvé égal à 0,4968 g.

En supposant que tout le platine ait été précipité, on aurait dû trouver 0,4451 g. seulement, il était aisé de conclure que l'excédent était constitué par de l'iridium et que le platine précipité était loin d'être pur puisqu'il contenait $0,4968 - 0,4451 = 0,0517$ g. d'iridium, à supposer que tout le platine ait été réduit, fait qu'il n'était possible de prouver que par une analyse au plomb du mélange, c'est ce qui a été fait, mais le poids d'iridium pur trouvé a été de 0,0708 g., ce qui permettrait d'affirmer non seulement qu'il y avait eu de l'iridium réduit au cours de la réaction mais que le platine, contre toute attente, n'avait été que partiellement réduit et qu'il en restait en solution dans la liqueur,

Le liquide provenant de la filtration et des lavages du filtre a été analysé à son tour après évaporation au bain-marie et calcination du résidu dont le poids a été de 0,1704 g. ce qui joint aux 0,4968 g. précipités a donné un total de métal de 0,6672 g. correspondant à peu près, sauf un léger excès de 3 mg., à la quantité de chlorosel dont on était parti et qui s'élevait d'une part pour le platine à 0,4451 et d'autre part pour l'iridium à 0,2187, soit en tout 0,6638 g.

Une prise d'essai de 0,1668 g. sur les 0,1704 g. a été traitée au plomb et a donné une quantité d'iridium égale à 0,1497 g., qui, ramenée à la totalité des eaux mères, s'élevait à 0,1529 g.

On peut voir par ces chiffres que le poids d'iridium total était un peu fort :

Iridium dans métal précipité	0,0708
Iridium des eaux-mères	0,1529
Iridium total.....	0,2237 au lieu de 0,2187

Les auteurs F. MYLIUS et A. MAZZUCHELLI indiquent [41] un moyen de séparation de l'iridium et du platine au moyen du chlorhydrate d'hydrazine et disent :

« L'iridium reste en solution d'autant plus complètement que le liquide est plus acide (Acide chlorhydrique). »

A la suite de cette observation, j'ai recommencé une nouvelle expérience en milieu acide chlorhydrique.

1,0463 g. de chloroplatinate d'ammonium et 0,4716 g. de chloro-iridate d'ammonium ont été traités par 45 cm³ d'eau, 5 cm³ d'acide chlorhydrique et 30 cm³ de solution saturée de sulfate d'hydrazine. Le résidu de platine a été traité par l'eau régale concentrée, mais la couleur de la solution obtenue était brune au lieu de jaune, elle donnait la réaction de l'iridium et une partie de la poudre métallique ne se dissolvait pas dans l'eau régale, caractère de

l'iridium. En plus, le filtrat résultant de l'action de l'hydrazine sur le mélange de sels contenait également du platine ; car, à la suite d'une analyse au plomb, il a donné par différence un poids de platine égal à 0,0238 g.

La séparation du platine et de l'iridium par l'hydrazine, qui paraît si séduisante lorsque l'on s'adresse à chacun des sels séparés, puisque l'un est totalement précipité alors que l'autre n'est pas touché, se trouve être, en réalité, un moyen tout à fait illusoire lorsque l'on s'adresse à un mélange.

Là encore, comme dans les autres cas mentionnés précédemment, les métaux se comportent d'une manière tout à fait différente lorsqu'ils se trouvent en solution séparée ou dans un mélange.

CHAPITRE VII.

Essai de séparation du Pt^{IV} en présence de Ir^{III} ou Ir^{IV} en présence de Pt^{II} .

L'iridium quadrivalent est ramené assez aisément à l'état trivalent par divers réactifs (*Encyclopédie chimique*, T. 3, 17^e cahier, p. 177), tels que SO^2 , SH^2 , sels ferreux, mercurieux, iodure de potassium, etc..., et dans ce cas forme des combinaisons beaucoup plus solubles ; il en est de même d'ailleurs du platine quadrivalent ramené à l'état bivalent. Par exemple, on a les solubilités suivantes :

Pt Cl^6K^2	soluble dans 89 parties d'eau à 20°	
Pt Cl^4K^2	très soluble.	
Ir Cl^6K^2	soluble dans 80	—
Ir Cl^6K^3	—	12 —

En outre, le passage de Ir^{IV} à Ir^{III} est bien plus aisé que celui de Pt^{IV} à Pt^{II} ; ainsi, par exemple, CLAUS disait déjà, en 1858, que si l'on ajoutait un peu de SH^2 en solution aqueuse saturée à un mélange de tétra-chlorures de platine et d'iridium, on réduit le chlorure d'iridium à l'état de Cl^3Ir et de la solution réduite on peut précipiter le platine par le chlorure d'ammonium [14]

Etant données les constatations faites plus haut à propos du rhodium vis-à-vis de l'iridium, j'ai pensé que ce

n'était là qu'une séparation grossière. Les résultats seraient exacts si Ir^{III} restait bien Ir^{III} en présence de Pt^{IV} , mais en est-il bien ainsi ? C'est ce que j'ai voulu vérifier par quelques expériences.

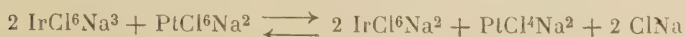
Action du platine IV hexachlorure de sodium sur l'iridium III hexachlorure de sodium. — Le Pt^{IV} hexachlorure de sodium est un sel très soluble dans l'eau, le Ir^{III} hexachlorure de sodium est également très soluble ; si dans les solutions isolées de ces deux sels, on ajoute du chlorure d'ammonium à saturation, il se produira dans la solution de chloroplatinate un précipité jaune de chloroplatinate d'ammonium, on sait en effet que ce dernier sel est presque insoluble dans les solutions chargées de chlorure d'ammonium ; par contre, la solution de chloroiridite d'ammonium restera limpide après addition d'un tel sel. En supposant que dans le mélange des deux solutions l'iridium et le platine restent sans action l'un sur l'autre, l'addition de sel d'ammonium amènerait la précipitation totale du platine sous forme de chlorosel (sauf la très petite partie soluble) tandis que l'iridium resterait en solution. Il était curieux de vérifier si cette hypothèse était exacte..

1,004 g. de $\text{PtCl}_6\text{Na}^2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ a été dissous dans 10 cm^3 d'eau. 1 g. de $\text{IrCl}_6\text{Na}^3 + 12 \text{H}_2\text{O}$ a été dissous de la même façon et les deux solutions mélangées et traitées par 30 cm^3 d'une solution saturée de chlorure d'ammonium.

L'addition de cette solution a provoqué l'apparition d'un précipité rouge foncé qui a été calciné, réduit et lavé pour éliminer le chlorure de sodium. Le poids du résidu métallique obtenu était de 0,4662 g. La plus grande partie de ce résidu analysé au plomb (0,4568 g) a donné un résidu cristallin d'iridium égal à 0,1833 g.

Comme la couleur du précipité permettait de le présu-

mer, la quantité d'iridium entraîné est très notable puisque le résidu métallique contient plus d'un tiers d'iridium. Cette expérience prouve donc que l'iridium ne reste pas à l'état trivalent en présence de sels de platine^{IV}, il est donc illusoire de transformer l'Ir^{IV} en Ir^{III} pour essayer de le séparer d'avec le platine, car il se produit dans ce cas un équilibre qui peut être figuré par la formule suivante :



Cependant dans l'extraction des sels de platine on applique une réaction de ce genre en s'adressant non plus aux sels, mais aux acides. On sépare le platine sous forme de chloroplatinate d'ammonium d'une pureté assez avancée pour la pratique en évaporant à sec le mélange d'acide chloroplatinique PtCl^6H^2 et d'acide chloroiridique IrCl^6H^2 , puis en le portant à 120-130° pendant plusieurs heures. Dans ce cas, en effet l'acide chloro-iridique, moins stable, perd non-seulement du chlore, en se transformant en acide chloro irideux IrCl^6H^3 qui lui-même n'est pas stable et passe à l'état de ces produits plus condensés qui ont été étudiés par M. DELÉPINE [12] ; ces composés ne précipitent pas par les chlorures alcalins et ne redonnent le vrai chlorure irideux que lentement. Voici les résultats qui ont été obtenus dans la pratique :

0,5154 de $\text{IrCl}^6(\text{NH}_4)^2$ et 1,0711 de $\text{PtCl}^6(\text{NH}_4)^2$

ont été traités par l'eau régale dans le but de détruire l'ammoniaque en chauffant le mélange au bain-marie dans un cristalliseur jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement gazeux, puis les acides obtenus ont été chauffés à l'étuve à 130° pendant 9 heures et le résidu a été dissous dans un peu d'eau et traité par le chlorure d'ammonium en solution saturée. L'addition de ce sel a provoqué la formation d'un précipité coloré en jaune sale qui a été lavé avec une solution saturée de chlorure

d'ammonium, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées.

La couleur du produit est à retenir ; les précipités obtenus en additionnant de l'acide chloroplatinique contenant de l'iridium par du chlorure d'ammonium ont une couleur qui varie du jaune orangé au rouge foncé suivant les quantités d'iridium qu'ils renferment, mais on n'obtient jamais une couleur jaune sale comme celle qui a été observée dans le cas présent.

Ce précipité a donné, après calcination et lavage, un résidu métallique de 0,5899 g. Le sel n'est donc pas pur ; le précipité étant jaune sale et le résidu métallique trop fort ne correspondant pas uniquement à du platine, la théorie ne prévoyant pour ce dernier métal qu'un poids de 0,4708 g., il y a donc un excédent de 0,118 g.

Analysés au plomb, 0,5834 g. de ce résidu ont donné un poids d'iridium de 0,2394 g. correspondant à une teneur en iridium dans le résidu total de 0,2420 g. montrant que, non seulement le précipité contenait de l'iridium en forte proportion, mais que le platine n'avait pas été précipité en totalité et qu'il en restait dans les eaux-mères 0,1229 g., ce poids ayant été obtenu par différence entre la totalité du résidu métallique et sa teneur en iridium, et en soustrayant le résultat obtenu du chiffre de platine théorique.

Comme dans la première expérience, la séparation des deux métaux échoue.

Action des sels iridiques sur les sels platineux.

Il était intéressant de savoir ce que devenait un mélange de sels iridiques et de sels platineux en présence de chlorure d'ammonium et de s'assurer si les choses se

passaient de la même façon que dans le cas inverse et si la portion de platine précipité correspondait à celle de l'iridium entraîné dans la première expérience. Cette fois, l'intérêt de la chose au point de vue séparation n'était pas en cause puisque, dans la pratique, on ne se trouve pas facilement en présence de sels iridiqes et platineux réunis dans la même solution.

Platine sous forme de $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{NH}_4)_2$. . . 0,4346 g.

Iridium sous forme de $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6\text{Na}_2$. . . 0,3538 g.

ont été dissous chacun séparément dans 25 cm³ d'eau, les deux solutions ont été mélangées et additionnées de 15 grammes de chlorure d'ammonium, il s'est produit un précipité rougeâtre qui, après calcination, réduction et lavage, a donné un poids de métal de 0,2399 g.

Si l'iridium avait précipité totalement, ce poids aurait dû être égal à 0,3538 g. De ce résidu 0,233 g. ont été traités au plomb pour en isoler l'iridium qui s'y trouvait et le chiffre a été 0,1219 g., soit un peu plus de la moitié. Les eaux mères n'ont donné, après évaporation et réduction, qu'un poids de métal égal à 0,5275 g., soit un total de 0,7674 g. alors que la théorie prévoyait 0,7884 g. ; le déficit est dû probablement à des pertes et à quelques impuretés ; les résultats consignés ne peuvent varier que d'une quantité négligeable et le fait primordial reste vrai dans ses grandes lignes à savoir qu'un mélange dissous de chloroiridate de sodium et de chloroplatinite d'ammonium traité par le chlorure d'ammonium donne un précipité contenant de l'iridium comme on pouvait s'y attendre, mais aussi presque la moitié de platine.

Les méthodes qui consistent à séparer les sels tétravalents de platine et d'iridium en faisant passer les sels du dernier métal indiqué à l'état trivalent sont de mauvaises méthodes, car il s'établit un équilibre entre les deux sels et le chloroplatinate précipité entraîne avec lui de l'iridium,

Les résultats ne sont pas beaucoup meilleurs lorsque l'on fait perdre au chlorure d'iridium une partie de son chlore en le chauffant à 120° et, dans ce cas, le résidu métallique provenant de la précipitation par le chlorure d'ammonium contient encore de l'iridium.

Les mêmes faits se reproduisent, lorsqu'il s'agit de sels platineux et de sels iridiqes et là encore le platine s'est trouvé dans le précipité ammoniacal dans la proportion d'un peu moins de la moitié.

Ces trois expériences prouvent donc bien qu'il se fait un équilibre entre les sels et qu'une séparation basée sur la réduction de l'iridium est une utopie.

CHAPITRE VIII.

Séparation du platine et de l'iridium par le mercure.

Le chloroplatinate d'ammonium est facilement réduit à chaud en solution aqueuse par le mercure métallique ; on peut s'en rendre compte en introduisant dans un tube à essai une petite quantité de chloroplatinate d'ammonium, de l'eau et un globule de mercure, il suffit de maintenir le tube à l'ébullition pendant quelques instants pour amener la décoloration complète du liquide et il se dépose autour du mercure en excès une poudre noire, qui n'est autre que du platine métallique. Dans les mêmes conditions le chloroiridite d'ammonium n'est pas touché, le chloroiridate est simplement ramené à l'état de chloroiridite ; aussi certains savants en ont-ils fait une méthode de séparation. KARPOV [43] dans un travail paru dans les Annales de l'Institut du platine, a montré que le platine séparé dans ces conditions n'était pas encore rigoureusement pur puisqu'il absorbait de 0,04 à 0,11 p. 100 d'iridium, la valeur la plus basse correspondant à la plus grande dilution.

Nous avons appliqué cette méthode pour nous rendre compte des conditions dans lesquelles l'opération s'effectuait et voici la marche que nous avons suivie :

	2 g.,1836 de $\text{Ir Cl}^6 (\text{NH}^4)^2$	0 g.,9540 d'Ir
et	2 g.,0190 de $\text{Pt Cl}^6 (\text{NH}^4)^2$	0 g.,8866 de Pt
	Soit..... 1 g.,8406	

ont été introduits dans un Erlenmeyer avec 100 g. d'eau et 10 g. de mercure, puis portés au bain-marie et chauffés pendant une heure et quart environ jusqu'à ce que la couleur rouge-noir du début ait fait place à une coloration brune tirant sur le vert.

Le métal précipité a alors été recueilli sur un filtre sans cendre, lequel a été soigneusement lavé, les eaux de lavage ont été jointes au filtrat. Le filtre a été desséché, puis calciné. Le résidu de platine a été de 0,7665 g. alors qu'en théorie il aurait dû être de 0,8366 g. La précipitation du platine n'ayant pas été complète le filtrat a été additionné de mercure, puis chauffé à nouveau pendant deux heures, puis le métal précipité a été de nouveau recueilli comme précédemment.

La deuxième pesée a donné 0,0388 g.

Ce chiffre étant encore trop faible, l'opération a été reprise plusieurs fois par la suite. Ci-après un tableau des temps de chauffage et les quantités de métal précipité à chaque opération.

Durée du 1 ^{er} chauffage		Poids de métal précipité
1 ^o	1 h. 1/4	0,7665
2 ^o	2 heures	0,0388
3 ^o	3 —	0,0048
4 ^o	9 —	0,0135
5 ^o	11 —	0,0149
Total..	26 heures.	Métal précipité. 0,8385

Ces chiffres montrent que le platine théorique n'avait pas encore été précipité ; le poids de métal aurait dû être 0,8866 g. ; et la différence accusait donc un déficit de 0,0481 g., soit 5,5 p. 100. Pour ne pas prolonger davantage ces opérations de chauffage, j'ai voulu m'assurer que le

platine précipité était rigoureusement exempt d'iridium en opérant par la méthode au plomb qui avait servi précédemment.

L'essai ayant porté sur une prise de 0,8385 g. a laissé un résidu assez faible, il est vrai, mais néanmoins appréciable de 0,0135 d'iridium et correspondant à un entraînement de 1,5 p. 100 d'iridium dans le platine.

D'autre part, le filtrat contenant le reste des sels d'iridium et de mercure et, d'après les résultats obtenus, une petite quantité de platine non précipité a été évaporé à sec, puis calciné pour le priver du mercure et une partie du résidu a été traitée (1,055) par la méthode habituelle au plomb.

Selon les prévisions le platine n'avait pas été totalement précipité, l'attaque du lingot par l'eau régale ayant donné un liquide fortement coloré en jaune, indice d'une notable quantité de platine.

Les expériences ci-dessous permettent de conclure que, dans les conditions dans lesquelles ont été effectuées l'opération, la séparation d'un mélange de sels de platine et d'iridium par le mercure n'est pas rigoureuse.

Le platine entraîne avec lui un peu d'iridium; mais d'autre part la précipitation du platine n'est pas complète en vingt-six heures au bain-marie et une partie de ce dernier métal est retenue par l'iridium.

CONCLUSIONS.

En résumé, les principales méthodes de séparation par voie humide des trois principaux métaux de la famille du platine, ne sont jamais rigoureuses ; certaines sont grossières, d'autres sont meilleures, mais elles ne permettent jamais d'isoler deux métaux à l'état de pureté.

Parfois l'un des métaux séparés est pur :

Cas d'un mélange de platine et d'iridium pulvérulent extraits de sels n'ayant pas syncristallisé.

Le plus souvent chaque métal contient des proportions peu considérables mais sensibles cependant du métal qui l'accompagnait :

Cas d'un mélange de platine et d'iridium extraits de sels ayant syncristallisé.

Cas de nitrites doubles de rhodium et potassium en présence de sels d'iridium.

Cas de la réduction par l'hydrazine de sels de platine et d'iridium.

Cas de la réduction par le mercure de sels de platine et d'iridium.

Cet entraînement de l'un des deux métaux par l'autre a lieu même si le réactif auquel on s'adresse est sans action sur l'iridium et réduit totalement le platine, comme c'est le cas du sulfate d'hydrazine.

Les méthodes qui consistent à réduire des sels d'iridium IV en sels d'iridium III, le platine n'étant pas modifié par les réducteurs et restant à la valence IV, sont égale-

ment très grossières et ne permettent qu'une séparation approchée.

La précipitation totale d'un métal isolé est parfois légèrement déficitaire (action de l'hydrogène sulfuré sur le chloroiridite de sodium) et même si elle est complète dans certaines conditions (réduction des sels d'iridium par le zinc), la même méthode réussit moins bien lorsque le milieu est modifié par suite de la présence de beaucoup de sels étrangers, sels alcalins, par exemple.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse.

DELÉPINE.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,

RADA'S.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE.

1. H. SAINTE CLAIRE DEVILLE et STAS. — *Procès verbaux du comité des poids et mesures*, séances de 1877, p. 156.
 2. J. PINEAU. — *Préparation et étude de quelques complexes Pyridino-ammoniés de l'Iridium*. Thèse pour le Doctorat de l'Université de Paris (Pharmacie), décembre 1923.
 3. M. DELÉPINE. — *Bull. Soc. chim.* [3], t. 35, p. 796, 1906 et *Ann. de Chim.*, [9], t. 7, p. 285, 1917.
 4. J. J. BERZELIUS. — *Chimie minérale végétale et animale*, 2^e édition française, t. 2, p. 425, 1846.
 5. U. ANTONY. — *Gazz. Chim. Ital.*, t. 23 (1), p. 190, 1893.
 6. H. SAINTE CLAIRE DEVILLE et DEBRAY. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. 56, p. 385, 1859.
 7. E. LEIDIÉ. — *C. R.*, t. 131, p. 888, 1900. *Bull. Soc. chim.* [3], t. 23, p. 898, 1900; t. 25, p. 9, 1901.
 8. E. LEIDIÉ. — *Encyclopédie chimique*, t. 3, 17^e cahier, p. 309.
 9. A. C. CHRISTENSEN. — *Z. für anal. Chem.*, t. 54, p. 158, 1915.
 10. M. DELÉPINE. — *Ann. de Chim.*, [9], t. 7, p. 283, 1917.
 11. F. MYLIUS et A. MAZZUCHELLI. — *Z. für anorg. Chem.*, t. 89, p. 1, 1914.
 12. M. DELÉPINE. — *Ann. de Chim.*, [9], t. 7, p. 290, 1917.
 13. B. KARPOV. — *Annales de l'Institut du platine*, t. 4, p. 360, 1926, d'après *Chem. Zent.*, t. 2, p. 1672, 1926.
 14. A. CLAUS. — *Ann. Chem. und Pharm.*, t. 107, p. 129, 1858.
 15. E. LEIDIÉ. — *Ann. Chim. et Phys.*, [6], t. 17, p. 286, 1859.
-

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION	5
Description de la méthode au plomb.	8
Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels d'iridium.	17
Action de l'eau régale étendue sur un mélange d'iridium et de platine.	21
Séparation du rhodium et de l'iridium par les nitrites. . .	28
Réduction des sels d'iridium par le zinc.	36
Action de l'hydrazine sur les sels de platine et d'iridium..	39
Essai de séparation des sels iridiqes en présence de sels irideux et inversement.	45
Séparation du platine et de l'iridium par le mercure.	51

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE L. DECLUME, LONS-LE-SAUNIER.
